

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-323934
(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B29C 45/14
C08J 5/18
C08L 33/06
//(C08L 33/06
C08L 51:00)
B29K 33:04
B29K 55:02
B29K 69:00
B29L 9:00

(21)Application number : 08-072780
(22)Date of filing : 27.03.1996

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(72)Inventor : HATAKEYAMA HIROKI
NAKAGAWA KAZUHIKO
TERASAWA NORIYOSHI

(30)Priority

Priority number : 07 69910 Priority date : 28.03.1995 Priority country : JP
07 69912 28.03.1995 JP

(54) ACRYLIC FILM AND ACRYLIC LAMINATED INJECTION MOLDED PRODUCT USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic film laminated injection molded product excellent in depth feeling or high-grade feeling and surface hardness.

CONSTITUTION: An acrylic film with a thickness of 300 μ m or less consists of 0-10 pts.wt. of a thermoplastic polymer (I), 5.5-25 pts.wt. of a rubber-containing polymer (II) and 65-94.5 pts.wt. of a thermoplastic polymer (III) and the sum total of (I), (II) and (III) is 100 pts.wt. and the ratio of the elastic copolymer in the rubber-containing polymer (II) is 5-18wt.% of the sum total of (I) and (II). This film is laminated to an injection molded product to obtain an acrylic film laminated injection molded product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1998
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3142774
[Date of registration] 22.12.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-323934

(43) 公開日 平成8年(1996)12月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	A
B 2 9 C 45/14		9543-4F	B 2 9 C 45/14	
C 0 8 J 5/18	C E Y		C 0 8 J 5/18	C E Y
C 0 8 L 33/06	L J B		C 0 8 L 33/06	L J B

// (C 0 8 L 33/06

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-72780	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月27日	(72) 発明者	畠山 宏毅 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-69910	(72) 発明者	中川 和彦 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(32) 優先日	平7(1995)3月28日	(72) 発明者	寺澤 知徳 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社東京技術・情報センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-69912		
(32) 優先日	平7(1995)3月28日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 アクリルフィルムおよびこれを用いたアクリル積層射出成型品

(57) 【要約】

【課題】 深み感や高級感に優れ、かつ表面硬度に優れたアクリルフィルム積層射出成型品を得ること。

【解決手段】 熱可塑性重合体 (I) 0~10重量部、ゴム含有重合体 (II) 5.5~25重量部および熱可塑性重合体 (III) 65~94.5重量部からなり、(I)、(II) および (III) の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体 (II) 中の弾性共重合体の割合が(I)、(II) および (III) の合計の5~18重量%である、厚み300 μ m以下のアクリル積層射出成型品用アクリルフィルムおよび上記アクリルフィルムを積層したアクリル積層射出成型品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に示される熱可塑性重合体 (I) 0～10重量部、ゴム含有重合体 (II) 5.5～25重量部および熱可塑性重合体 (III) 65～94.5重量部からなり、(I)、(II) および (III) の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体 (II) 中の弾性共重合体の割合が (I)、(II) および (III) の合計の5～18重量%である、厚み300μm以下のアクリル積層射出成形品用アクリルフィルム。

熱可塑性重合体 (I)

メタクリル酸メチル50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%とからなり、重合体の還元粘度 (重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定) が0.2L/gを超える熱可塑性重合体。

ゴム含有重合体 (II)

アクリル酸アルキルエステル50～99.9重量%、他の共重合性ビニル単量体の0～49.9重量%および共重合性の架橋性単量体0.1～10重量%からなる弾性共重合体100重量部に、メタクリル酸エステル50～100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0～50とからなる単量体またはその混合物10～400重量部が結合されている重合体であり、かつその粒径が0.2μm～0.4μmであるゴム含有共重合体。

熱可塑性重合体 (III)

炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50～100重量%と、アクリル酸エステル0～50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～49重量%とからなり、重合体の還元粘度 (重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定) が0.1L/g以下である熱可塑性重合体。

【請求項2】 鉛筆硬度がH以上である、請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項3】 熱可塑性重合体 (I) の含有量が0.1重量部以上である、請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項4】 紫外線吸収剤を0.1～5重量%含有する、請求項1のアクリルフィルム。

【請求項5】 熱変形温度 (ASTM D648に基づく測定) が80℃以上である、請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項6】 溶融状態にある熱可塑性樹脂混合物を冷却固化する際に、二本の金属ロールに挟まれることなく、またそれにより厚み規制、表面転写されることなく、同時に1本の金属ロールのみに接触し、冷却固化されたものである、請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項7】 請求項1記載のアクリルフィルムを積層接着したことを特徴とするアクリル積層射出成形品。

【請求項8】 アクリルフィルムに射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後基材である樹脂を

射出成形することにより得られた、請求項7記載のアクリル積層射出成形品。

【請求項9】 射出成形品を構成する基材となる樹脂がABS樹脂、ポリカーボネート樹脂またはこれらを主成分とする樹脂である、請求項7記載のアクリル積層射出成形品。

【請求項10】 アクリルフィルムの片側に印刷を施した後、基材となる樹脂を印刷面側に積層することにより得られた、請求項8記載のアクリル積層射出成形品。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定のアクリルフィルムを積層接着したアクリル積層射出成形品およびそのような成形品の製造に用いるアクリルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスティック製品の表面に装飾を施す方法として、大きく分ければ、直刷り法と転写法がある。直刷り法は、成形品に直接印刷する方法で、パッド印刷法、曲面シルク印刷法、静電印刷法などがあるが、複雑な形状を有する成形品の製造には不適であり、高度な意匠性を付与することも困難である。転写法には、熱転写法や水転写法があるが、比較的成本が高いという問題がある。

【0003】 上記以外の方法としては、低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インモールド成形法がある。この方法は、印刷したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシートもしくはフィルムを、あらかじめ真空成形などによって三次元の形状に成形した後、あるいは成形せずに、射出成形金型内にインサートし、基材となる樹脂を射出成形するものであり、樹脂シートもしくはフィルムと基材樹脂を一体化させる場合と印刷のみ転写させる場合がある。

【0004】 一方、アクリルフィルムは、その優れた透明性および耐候性により、ポリカーボネート、塩化ビニルなどの表面保護などに使用されている。しかしながら、厚みが300μm以下であるため柔軟性が無ければフィルム化が困難であり、このため表面硬度が低いという問題点を有していた。

40 【0005】 例えば、透明性、耐候性およびフィルム成形性に優れたアクリル樹脂組成物が特開昭63-77963号に開示されている。しかし、ゴム含有重合体の粒径については言及されておらず、実施例で得られるゴム含有重合体の粒径は0.15μm以下となる。また、ゴム含有重合体の添加量も実質上28重量%以上であるため、表面硬度の劣るものとなっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 インモールド成形で、ポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂を用いた場合および印刷のみを転写させた場合には、外観として高級

感や深み感が欠けるという欠点があり、また耐候性も不十分である。

【0007】これらの意匠加工を行った成形品の表面を深みや高級感のある外観とするためには、さらに塗装工程を設けているため、コストアップにつながるという問題がある。さらに、溶剤を大量に取り扱う塗装工程は、作業性が悪く、改善が求められている。

【0008】塗装には熟練した作業員による技術が必要とし、深みや高級感のある十分な表面外観を得るためには数回から多い場合には十数回の繰り返し塗装が必要であり、大幅にコストがかかり、生産性が悪くなる。

【0009】また、近年では、作業環境の改善という点から、大量の有機溶剤を使用する塗装工程が問題となっている。

【0010】一方、アクリルフィルムをインモールド成形により積層した成形品は、塗装処理した成形品と同様、深み感や高級感に優れるものではあるけれども、一般にアクリルフィルムは表面硬度および耐熱性が不十分であり、成形品にしたときに傷がつきやすく、また高温にさらされたときに表面外観が不良となるなどの欠点があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題点を解決するために鋭意検討の結果、従来アクリルフィルム用に使用されていたゴム含有重合体の粒径より大きく、かつ、特定の粒径を有するゴム含有重合体を従来より少量で使用するにより、表面硬度に優れたアクリルフィルムが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0012】すなわち、本発明の要旨とするところは、熱可塑性重合体(I) 0~10重量部、ゴム含有重合体(II) 5.5~25重量部および熱可塑性重合体(III) 65~94.5重量部からなり、(I)、(II)および(III)の合計が100重量部であり、ゴム含有重合体(II)中の弾性共重合体の割合が(I)、(II)および(III)の合計の5~18重量%である、厚み300 μ m以下のアクリル積層射出成形品用アクリルフィルムである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係るアクリルフィルムは、厚みの300 μ m以下の薄さで、透明性良好なものとして得ることができ、また表面硬度を高くする手段としての架橋等の操作を行っていないため、延伸、折り曲げ等の二次加工性に優れ、アクリル積層射出成形品の製造用として最適なものである。

【0014】本発明に用いられる熱可塑性重合体(I)は、メタクリル酸メチル50~100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)

が0.2L/gを超える熱可塑性重合体であり、フィルム製膜性を良好とする成分である。熱可塑性重合体(I)を使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、メルトテンションが低下するため、製膜時の吐出量を下げ、樹脂温を下げなければ製膜不能であり、生産性が悪化する上にフィルムの厚みムラが大きくなるので、これを使用することが好ましい。

【0015】熱可塑性重合体(I)の還元粘度は重要であり、還元粘度が0.2L/g以下であると、厚み精度の良好なフィルムとはならない。使用される熱可塑性重合体(I)の還元粘度は、通常0.2L/gを超えて2L/g以下、好ましくは、1.2L/g以下である。

【0016】本発明に用いられる熱可塑性重合体(I)において、メタクリル酸メチルと共重合可能なビニル系単量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等を使用することができる。重合は乳化重合法によるのが好ましく、通常の乳化重合法および後処理方法により、重合体を粉末状で回収することができる。

【0017】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、樹脂組成物に優れた耐衝撃性および伸度を付与する作用を有し、アクリル酸アルキルエステルをゴムの主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体である。

【0018】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共重合性ビニル系単量体0~49.9重量%および共重合性の架橋性単量体0.1~10重量%からなる単量体混合物を重合させて弾性体を得、得られた弾性共重合体100重量部の存在下にメタクリル酸エステル50~100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%からなる単量体またはその混合物10~400重量部を少なくとも1段以上で重合させることにより得られる。

【0019】ここで用いられるアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数1~8のものが用いることができ、それらのうちではアクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が好ましい。弾性共重合体を得るに際しては、49.9重量%以下の他の共重合性のビニル単量体を共重合させることができる。ここで用いるビニル単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステルや、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。さらに、本発明においては、共重合性の架橋性単量体を使用する。用いる架橋性単量体としては、特に限定する必要はないが、好ましくはエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリ

アリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられ、これらを単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0020】弾性共重合体にグラフトさせる単量体としては、メタクリル酸エステル50重量%以上が使用され、具体的にはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。さらに、共重合可能なビニル系単量体50重量%以下が使用され、これらは特に限定されるものではないけれども、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。グラフトさせる単量体混合物は、弾性共重合体100重量部に対し、10~400重量部、好ましくは20~200重量部が使用され、少なくとも1段以上で重合することができる。グラフトさせる単量体混合物が弾性共重合体100重量部に対し10重量部未満であると、弾性共重合体の凝集による透明性の悪化が起こり、好ましくない。

【0021】本発明に用いられるゴム含有重合体(II)は、粒子径が0.2~0.4 μ mであり、好ましくは0.25~0.35 μ mである。なお、ゴム含有重合体(II)は、通常の乳重合で得られる。粒子径が0.2 μ m未満であると、本発明のゴム含有重合体(II)の使用量では得られるフィルムがもろくなり、フィルム製膜が不能となる。粒子径が0.4 μ mを超えると、得られるフィルムの透明性が悪化する。

【0022】本発明に用いられる熱可塑性重合体(III)は、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸エステル50~100重量%と、アクリル酸エステル0~50重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~49重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である重合体である。熱可塑性重合体(III)の還元粘度が0.1L/gを超えると、フィルム原料樹脂の熔融粘度が高くなり過ぎるため製膜性が不良となる。また、熱可塑性重合体(III)の還元粘度が0.05L/g以上であることが好ましい。0.05L/gより低いとフィルムが脆くなりすぎ、フィルム製膜時および印刷時にフィルム切れを起こしやすくなる。

【0023】熱可塑性重合体(III)で使用されるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が使用できるが、メタクリル酸メチルが最も好ましい。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が使用できる。アクリル酸エステルは0~50重量%の範囲、好ましくは0.1~40

重量%の範囲で使用される。共重合可能な他のビニル単量体としては公知の単量体が使用できる。

【0024】熱可塑性重合体(III)の重合方法は、特に限定されないが、通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の方法で行うことができる。なお、粘度を本発明で限定する範囲とするため、連鎖移動剤を使用する必要がある。連鎖移動剤としては公知のものが使用できるが、好ましくはメルカプタン類である。連鎖移動剤の量は、単量体の種類および組成により適宜決める必要がある。

【0025】本発明のアクリルフィルムは、こうして得られた熱可塑性重合体(I)、ゴム含有重合体(II)および熱可塑性重合体(III)からなるフィルムである。

【0026】本発明において、熱可塑性重合体(I)は0~10重量部の量で用いられる。熱可塑性重合体(I)を使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、十分なフィルム成形性を得るためには、0.1重量部以上の量で使用することが好ましい。10重量部を超えると樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎ、フィルム製膜性が悪化する上に透明性が悪化する。

【0027】ゴム含有重合体(II)は5.5~25重量部使用されるが、特にゴム含有重合体(II)中の弾性共重合体の割合は重合体(I)、(II)および(III)の合計の5~18重量%でなければならない。弾性共重合体の割合が5重量%未満であると、フィルムがもろくなり、製膜不能となる。弾性共重合体の割合が18重量%を超えると、フィルムの透明性が悪化し、また表面硬度も低下する。

【0028】本発明のアクリルフィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、艶消剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。特に基材の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されていることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、特に好ましくは400以上である。分子量が300より小さな紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際に揮発し、金型汚れを発生させることがある。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用でき、前者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン234、旭電化工業社のアデカスタブL A-31、後者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン1577等が挙げられる。

【0029】本発明のアクリルフィルムの熱変形温度(ASTM D648に基づく測定)は80℃以上であることが好ましい。熱変形温度が80℃未満であると、アクリル積層成形品の加熱時に残留応力による表面あれが発生することがある。さらに、車両用途に使用される場合、熱変形温度が100℃以上であるとハンドル部

位付近での使用が可能となり、110℃以上であるとメーターパネル部位付近での使用が可能となるため、さらに好ましい。

【0030】本発明のアクリルフィルムの熱変形温度は、ゴム含有重合体(II)の使用量によっても変わるが、主に本発明に使用される熱可塑性重合体(III)の熱変形温度により決まる。熱可塑性重合体(III)の熱変形温度については、熱可塑性重合体(III)の単量体組成を公知の方法で調整することによって調節できる。種々の条件によって異なるが、例えば、共重合成分としてメチルアクリレートを使用する場合、熱変形温度を80℃以上とする場合においては熱可塑性重合体(III)中のメチルメタクリレート含量を88重量%以上とし、熱変形温度を100℃以上とする場合においては熱可塑性重合体(III)中のメチルメタクリレート含量を95重量%以上とすることにより調節できる。熱変形温度を110℃以上とする場合においては、熱可塑性重合体(III)中に、無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどのマレイミド類を共重合させる必要がある。もちろん、熱変形温度を80℃以上および100℃以上とする場合においても、無水マレイン酸、フェニルマレイミドなどのマレイミド類を共重合させメチルメタクリレート含量を減らすことも可能である。

【0031】本発明で用いられるアクリルフィルムの製造法としては、熔融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法等のいずれの方法を用いてもよいが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

【0032】また、塗装代替としてのアクリルフィルムは、通常成形品に意匠性を付与するために、必要に応じて適当な印刷法により印刷をしたものが用いられる。この場合、アクリルフィルムに片側印刷処理を施したものをを用いることが好ましく、成形時には印刷面を基材樹脂との接着面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。また、基材となるプラスチックの色調を生かし、透明な塗装の代替として用いる場合には、透明なまま使用することができる。特に、このように基材の色調を生かす用途には、アクリルフィルムは、塩化ビニルやポリエステルフィルムに比べ、透明性、深み感や高級感の点で優れている。

【0033】さらに、必要に応じて艶消しや着色加工したものをを用いることができる。

【0034】アクリルフィルムの厚みは300μm以下であり、好ましくは100μm~300μmである。100μmより薄いと、成形品外觀として十分な深みを得られない。特に複雑な形状に成形する場合、延伸によって十分な厚みを得られなくなる。また、300μmより厚いと、剛性が大きくなるためラミネート性、二次加工性等が悪化しフィルムとしての使用ができなくなる上に、単位面積あたりの重量も増大するため経済的にも不

利であり、さらに製膜が困難で、安定してフィルムを製造できなくなる。また、厚みが300μm以下であれば、アクリルシートの製造などで用いられる金属ロールでニップし、表面を転写して透明性を向上させる手段が、金属ロール間の間隔が狭くなり過ぎて利用できないため、本発明の特定の粒径を有するゴム含有重合体を特定量使用する必要がある。

【0035】成型品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明によるアクリル積層成型品であれば、アクリルフィルム自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的に有利である。

【0036】本発明に用いられる射出成形品を構成する基材となる樹脂は、アクリルフィルムと熔融接着可能なものであることが必要であり、ABS樹脂、AS樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられるが、接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂あるいはこれらの樹脂を主成分とする樹脂が好ましく、さらに好ましくはABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂を用いることができる。

【0037】次に本発明の成形品の製造法について説明する。

【0038】アクリルフィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。該方法であると、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるため、作業性、経済性の点から好ましい。加熱温度としてはアクリルフィルムが軟化する温度以上であることが望ましい。これはフィルムの熱的性質、あるいは成形品の形状に左右されるが、通常70℃以上である。また、あまり温度が高いと表面外觀が悪化したり、離型性が悪くなる。これもフィルムの熱的性質、あるいは成形品の形状に左右されるが、通常170℃以下であることが好ましい。

【0039】このように、真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、アクリルフィルムは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

【0040】真空成形で三次元形状を付与した後、射出成形によりアクリルフィルムと基材樹脂を熔融一体化する。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中「部」とあるのは「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

【0042】

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
ブチルアクリレート	BuA
1, 3 ブチレンジグリコールジメタクリレート	BD
アリルメタクリレート	AMA
スチレン	St
エチルアクリレート	EA
シクロヘキシルマレイミド	CHMA
クメンバイドロパーオキシサイド	CHP
n-オクチルメルカプタン	NOM

なお、得られた熱可塑性重合体 (I)、熱可塑性重合体 (III)、ゴム含有重合体 (II) およびフィルムについて、以下の試験法により諸物性を測定した。

【0043】1) 熱可塑性重合体 (I) および (III) の還元粘度

重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定した。

【0044】2) ゴム含有重合体 (II) の粒子径
乳化重合にて得られたゴム含有重合体 (II) のポリマーラテックスの最終粒子径を大塚電子 (株) 製の光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的散乱法で測定した。

【0045】3) フィルムの全光線透過率および曇価
JIS K 6714 に従って評価した。

【0046】4) フィルムの表面光沢
フィルムの表面光沢を、グロスメーター (ムラカミカラーリサーチラボラトリー製 GM-26D 型) を用い、60°での表面光沢を測定した。

【0047】5) 成形品の鉛筆硬度
JIS K 5400 に従って評価した。

【0048】6) フィルムの製膜性
Tダイ法にて厚み 100 μm のフィルムを製膜し、5 時間以上フィルムが切れずに製膜可能であったものを○、5 時間で数回のフィルムの切断が発生したものを△、フィルムの切断のため、サンプルが得られなかったものを×とした。

【0049】7) フィルムの密着性
インモールド成形品のフィルムと射出成形樹脂の密着強度は JIS K 5400 に従って基盤目剥離試験により、剥離のないものを○、少しでも剥離の見られたものを×とした。

【0050】8) フィルム組成物の熱変形温度
フィルム組成物ペレットを、射出成形にて ASTM D 648 にもとづく熱変形温度測定試片に成形し、80℃で 24 時間アニール後、低荷重 (4.6 kg/cm²) で ASTM D 648 に従って測定した。

【0051】9) 成型品の加熱テスト
インモールド成型品を、80℃、100℃および 110℃の加熱炉で 24 時間加熱し、冷却後フィルムが積層されている面が平滑で加熱前と変わっていなければ○、表 (イ)

面あれが生じていれば×とした。

【0052】10) インモールド成型品の耐候性
アイスパー UV テスター (大日本プラスチック社製 メタルハイドランプタイプ) を用い、フィルム積層面から 100 mw/cm² の強度で紫外線を照射し、変色を測定した。

【0053】(実施例 1、2、5、6、10、11、14、19、比較例 1、3~5)

a) 熱可塑性重合体 (I) の製造

反応容器に窒素置換したイオン交換水 200 部を仕込み、乳化剤としてオレイン酸カリウム 1 部および過硫酸カリウム 0.3 部を仕込んだ。続いて、MMA 40 部、BuA 10 部および NOM 0.005 部を仕込み、窒素雰囲気下に 65℃にて 3 時間攪拌し、重合を完結させた。引き続き、MMA 48 部および BuA 2 部からなる単量体混合物を 2 時間にわたり滴下し、滴下終了後 2 時間保持して重合を完結させた。得られたラテックスを 0.25% 硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析した後脱水、水洗および乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた共重合体の還元粘度 η_{sp}/c は 0.38 L/g であった。

【0054】b) ゴム含有重合体 (II) の製造

反応容器に下記に示す (イ) と半分量の (ロ) からなる原料を仕込み、窒素雰囲気下 80℃で 90 分間攪拌を行いながら重合した。次に、残り半分の (ロ) の原料を 90 分間にわたって連続的に添加し、さらに 120 分間重合を行い、弾性体ラテックスを得た。

【0055】得られた弾性体ラテックスに、引き続き下記に示す原料 (ハ) を添加し、攪拌した後、下記に示す原料 (ニ) を 80℃で 45 分間にわたって連続的に添加し、その後さらに 80℃で 1 時間連続して重合を行い、ゴム含有重合体 (II) ラテックスを得た。得られたゴム含有重合体 (II) の粒子径は 0.29 μm であった。

【0056】ゴム含有重合体 (II) ラテックスを塩化カルシウムを用いて凝析、凝集および固化反応を行い、ろ過および水洗後乾燥してゴム含有重合体 (II) を得た。

【0057】

11	12
脱イオン水	300部
N-アシルザルコシン酸	0.5部
ホウ酸	1.0部
炭酸ナトリウム	0.1部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5部
硫酸第一鉄	0.00024部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.00072部
(ロ)	
BuA	80.0部
St	19.0部
AMA	1.0部
CHP	0.3部
(ハ)	
脱イオン水	5部
N-アシルザルコシン酸	1.2部
(ニ)	
MMA	76.6部
EA	3.2部
NOM	0.28部
CHP	0.24部

(c) アクリルフィルムの製造

上記の如くして得られた熱可塑性重合体(I)およびゴム含有重合体(II)と、熱可塑性重合体(III)であるメタクリル酸メチル/アクリル酸メチル共重合体A(メタクリル酸メチル/アクリル酸メチル=98/2、還元粘度0.06L/g)を表1に示す割合で用い、ヘンシェルミキサーにより混合した。次いで、40mmφのスクリュウ型押出機(L/D=26)を用い、シリンドラ温度200℃~260℃およびダイ温度250℃で熔融混練し、ペレット化して、フィルム組成物を得た。

【0058】得られたペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mmTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機(L/D=26)を用い、シリンドラ温度200℃~240℃およびTダイ温度250℃で表2に示す種々の厚みのフィルムを製膜した。

【0059】得られた種々の厚みのアクリルフィルムに印刷加工し、140℃で1分間加熱した後、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。成形加工したフィルムを金型に配した状態で、表3に示すABS樹脂を印刷面側に射出成形し、成形品を得た。

【0060】製膜性に関しては、前述のとおり、100μmの厚みのフィルムを製膜して判断した。

【0061】得られたフィルムの製膜性等を表1に、フィルムの物性と成形品の表面硬度、密着性等の評価結果

を表2に示す。

【0062】実施例6より、フィルム厚みが薄いと色の深みが劣り、高級感に欠けることが分かる。

【0063】実施例19においては、熱可塑性重合体(I)を使用していないため、製膜性が劣り、Tダイ温度を10℃低下させないと製膜できなかった。また、厚みムラも大きかったため、得られた成型品は若干高級感に欠けるものとなった。

【0064】比較例1より、ゴム含有重合体(II)の使用量が5.5部未満であると製膜性が悪化することがわかる。

【0065】比較例3より、熱可塑性重合体(I)を10部を超えて使用すると透明性が悪化することがわかる。

【0066】比較例4より、熱可塑性重合体(III)を使用しないと熔融粘度上昇のため、製膜性が悪化することがわかる。

【0067】比較例5より、ゴム含有重合体(II)使用量が25部を超え、また、全体に対する弾性共重合体の割合が18%を超えると、透明性、表面硬度が悪化することがわかる。

【0068】

【表1】

	熱可塑性 重合体 (I) 添加量 (部)	ゴム含有重合体 (II)		熱可塑性重合体 (III)		弾性共重合体 含有量 (%)	その他添加剤 種類	添加量 (部)	変形温度 (℃)	破断性
		粒子径 (μm)	添加量 (部)	種類	添加量 (部)					
フィルム組成物 1	2	0.29	15	A	80	10	なし		105	○
フィルム組成物 2	2	0.29	9	A	89	5	なし		108	○
フィルム組成物 3	2	0.35	18	A	80	10	なし		106	○
フィルム組成物 4	2	0.25	18	A	80	10	なし		104	○
フィルム組成物 5	2	0.26	7	A	91	5	なし		107	○
フィルム組成物 6	2	0.26	25	A	73	18	なし		98	○
フィルム組成物 7	2	0.29	36	A	62	20	なし		84	○
フィルム組成物 8	2	0.12	36	A	62	20	なし		82	○
フィルム組成物 9	0	0.29	18	A	82	10	なし		105	△
フィルム組成物 10	2	0.29	18	B	80	10	なし		91	○
フィルム組成物 11	2	0.29	18	C	80	10	なし		112	○
フィルム組成物 12	2	0.29	18	D	80	10	なし		75	○
フィルム組成物 13	2	0.29	18	E	80	10	なし		101	△
フィルム組成物 14	2	0.29	18	A	80	10	チヌビンP	2	103	○
フィルム組成物 15	2	0.29	18	A	80	10	チヌビン234	2	105	○
フィルム組成物 16	2	0.29	18	A	80	10	チヌビン1577	2	106	○
フィルム組成物 17	2	0.29	18	A	80	10	ユビナール408	2	106	○
比較例 1	2	0.29	4	A	94	2	なし		110	×
比較例 2	2	0.12	18	A	80	10	なし		104	×
比較例 3	12	0.29	18	A	70	10	なし		91	×
比較例 4	82	0.29	18		0	10	なし			×

【0069】

* 20 * 【表2】

		厚み (μm)	フィルム評価結果		射出成形樹脂	鉛筆硬度	密着性	高級感
			全光線透過率 (%)	曇り (%)				
実施例 1	フィルム組成物 1	100	92.5	0.7	143	ABS	2H	○
実施例 2	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	ABS	2H	○
実施例 3	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	PC	2H	○
実施例 4	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	ABS/PC	2H	○
実施例 5	フィルム組成物 1	300	92.5	0.5	152	ABS	2H	○
実施例 6	フィルム組成物 1	50	92.5	1.0	140	ABS	H	×
実施例 7	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	PP	2H	×
実施例 8	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	PPE	2H	×
実施例 9	フィルム組成物 1	200	92.5	0.6	150	PA	2H	×
実施例 10	フィルム組成物 2	100	92.6	0.7	146	ABS	2H	○
実施例 11	フィルム組成物 2	200	92.6	0.6	150	ABS	2H	○
実施例 12	フィルム組成物 2	200	92.6	0.6	150	PC	2H	○
実施例 13	フィルム組成物 2	200	92.6	0.6	150	ABS/PC	2H	○
実施例 14	フィルム組成物 2	300	92.6	0.5	152	ABS	2H	○
実施例 15	フィルム組成物 3	200	92.5	0.7	148	ABS	2H	○
実施例 16	フィルム組成物 4	200	92.5	0.6	150	ABS	2H	○
実施例 17	フィルム組成物 5	200	92.7	0.6	150	ABS	2H	○
実施例 18	フィルム組成物 6	200	92.5	1.1	141	ABS	H	○
実施例 19	フィルム組成物 9	200	92.7	0.5	153	ABS	2H	△
実施例 20	フィルム組成物 10	200	92.7	0.5	152	ABS	2H	○
実施例 21	フィルム組成物 11	200	92.3	1.0	142	ABS	2H	○
実施例 22	フィルム組成物 12	200	92.6	0.6	151	ABS	2H	○
実施例 23	フィルム組成物 13	200	92.2	1.2	139			
実施例 24	フィルム組成物 14	200	92.5	0.7	150	PC	2H	△
実施例 25	フィルム組成物 15	200	92.5	0.6	151	PC	2H	○
実施例 26	フィルム組成物 16	200	92.5	0.6	150	PC	2H	○
実施例 27	フィルム組成物 17	200	92.4	0.7	150	PC	2H	○
比較例 5	フィルム組成物 7	200	92.4	2.4	127	ABS	B	○
比較例 6	フィルム組成物 8	200	92.6	0.6	150	ABS	B	○

【0070】

40 【表3】

記号	品種	製造者	品種
ABS	ABS樹脂	三菱レイヨン	ダイヤベツトABSバルクサムTM20
PC	ポリカーボネート樹脂	三菱瓦斯化学	ユーピロンS100
ABS/PC	ABS/ポリカーボネート樹脂アロイ	三菱レイヨン	ダイヤアロイTS6
PP	ポリプロピレン系樹脂	三菱化学	モディックP300S
PPE	変成ポリフェニレンエーテル樹脂	三菱化学	レマロイB60HT
PA	ナイロン系樹脂	東レ	アミランCM1017

【0071】（実施例3、4、7～9、12、13）射出成形する樹脂を表3に示す樹脂に変えた他は実施例2と同様にしてインモールド成型品を得た。ただし、ポリカーボネート樹脂を使用した場合はフィルムに印刷を施さなかった。得られた成形品の表面硬度、密着性等の評価結果を表2に示す。

【0072】すべてのものについて外観上良好な成型品が得られたが、射出成形樹脂としてPP、PPEまたはPAを用いたものはフィルムの密着性に欠けるものとなった。

【0073】（実施例15、16、比較例2、6）ゴム含有重合体（II）の製造において、原料（イ）のN-アシルザルコシン酸塩量を表4に示す量に変えた他は実施例2と同様にして重合を行った。得られたゴム含有重合体（II）の粒子径を表4に示す。得られたゴム含有重合体（II）を使用し、実施例2と同様にして熱可塑性重合*

*体（I）および（III）との混合、ペレット化、フィルム製膜、印刷および真空成形を行った後、ABS樹脂をフィルムにインモールド成形した。得られたフィルムの製膜性および成形品の物性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0074】ゴム含有重合体（II）の粒子径が0.2μm未満であると、ゴム含有重合体（II）の使用量が本発明で規定する範囲内である場合でも、比較例2からわかるようにフィルム強度不足により製膜性が悪化し、一方ゴム含有重合体（II）の使用量が本発明で規定するよりも多量である場合、比較例6からわかるようにフィルム製膜性および透明性は良好であるが表面硬度が著しく悪化する。

【0075】

【表4】

N-アシルザルコシン酸塩量 (部)	ゴム含有重合体（II）の粒子径 (μm)
0.1	0.35
0.8	0.25
1.5	0.12

【0076】（実施例17、18）ゴム含有重合体（I）の製造において、原料（二）の代わりに下記に示す原料（ホ）を使用した以外は実施例1と同様に重合を行った。得られたゴム含有重合体（II）の粒子径は0.26μmであった。得られたゴム含有重合体（II）を使用し、実施例2と同様にして、熱可塑性重合体（I）および*

※び（III）との混合、ペレット化、フィルム製膜、印刷および真空成形を行った後、ABS樹脂をフィルムにインモールド成形した。得られたフィルムの製膜性および成形品の物性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0077】

(ホ)

MMA

38.4部

EA

1.6部

NOM

0.14部

CHP

0.12部

（実施例20～23）熱可塑性重合体（III）を表5に示すものに変えた以外は実施例2と同様にしてインモールド成型品を得た。ただし、実施例23においては、還元粘度0.04L/gの熱可塑性重合体（III）を使用

したが、得られたフィルムが脆く印刷時にフィルム切れを起こし、印刷不能であったため、インモールド成形を行わなかった。上記より、熱可塑性重合体（III）の還元粘度が0.05L/g以上でなければフィルムが脆く

なり、製膜性の悪化、印刷時のフィルム切れ等が起きることがわかる。得られたフィルムの製膜性および成形品の物性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0078】また、得られた成型品の加熱テスト結果を*

*実施例2と併せて表6に示す。低荷重の熱変形温度と加熱による表面異常がほぼ対応していることが分かる。

【0079】

【表5】

熱可塑性重合体(Ⅲ)種類	組成	還元粘度(L/g)
A	MMA/MA=98/2	0.06
B	MMA/MA=90/10	0.06
C	MMA/CHMA=85/15	0.06
D	MMA/MA=87/13	0.05
E	MMA/MA=90/10	0.04

【0080】

【表6】

	加熱テスト結果		
	80℃	100℃	110℃
実施例2	○	○	×
実施例16	○	×	×
実施例17	○	○	○
実施例18	×	×	×

※【0081】(実施例24~27)実施例1などで使用したフィルム組成物1に、下記に示す各種紫外線吸収剤を追加し、実施例3と同様にしてインモールド成型品を得た。

20 【0082】

※

チヌビンP チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤
分子量 225
チヌビン234 チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤
分子量 448
チヌビン1577 チバガイギー社製トリアジン系紫外線吸収剤
分子量 425
ユビナール408 BASF社製ベンゾフェノン系紫外線吸収剤
分子量 326

得られたフィルムの製膜性および成形品の物性をそれぞれ表1および表2に示す。

【0083】チヌビンPを用いた実施例24においては、射出成型時にチヌビンPによる金型汚れが発生し、汚れのため高級感の損なわれたものとなった。他の3種の紫外線吸収剤では、金型汚れが発生せず、紫外線吸収剤の分子量が重要であることがわかる。

【0084】得られた成型品の耐候性試験結果を、実施例3と併せて表7に示す。ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤は、本発明のアクリルフィルムに対して十分な耐候性を付与できないことを示している。

【0085】

【表7】

	耐候性試験結果(ΔE)		
	100時間後	150時間後	200時間後
実施例3	13.5	17.2	31.4
実施例24	0.3	3.2	12.5
実施例25	0.3	1.3	11.2
実施例26	0.2	0.2	0.5
実施例27	5.2	10.8	21.2

【0086】なお、すべてのフィルム組成物について、厚み500μmのフィルムの製膜を試みたが、いずれも安定して製膜することができなかった。

50 【0087】

【発明の効果】本発明によって、安価で容易に十分な厚みの塗膜を持つ、高級感および深み感に優れる表面外観

の射出成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51:00)				
B 2 9 K 33:04				
55:02				
69:00				
B 2 9 L 9:00				